

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP 0 4 / 5 3 5 0 5

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 26 JAN 2005

WIPO

FOP

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 010 162.0

**Anmeldetag:**

27. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:**

Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:**Polymerpulver mit Copolymer, Verwendung in  
einem formgebenden Verfahren mit nicht fokussier-  
tem Energieeintrag und Formkörper, hergestellt  
aus diesem Polymerpulver**IPC:**

C 08 L, B 29 C, B 23 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 22. April 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag**Agurks**

**Polymerpulver mit Copolymer, Verwendung in einem formgebenden Verfahren mit nicht fokussiertem Energieeintrag und Formkörper, hergestellt aus diesem Polymerpulver**

Die zügige Bereitstellung von Prototypen ist eine in der jüngsten Zeit häufig gestellte Aufgabe.

- 5 Besonders geeignet sind Verfahren, die auf der Basis von pulverförmigen Werkstoffen arbeiten, und bei denen schichtweise durch selektives Aufschmelzen und Verfestigen die gewünschten Strukturen hergestellt werden. Auf Stützkonstruktionen bei Überhängen und Hinterschnitten kann dabei verzichtet werden, da das die aufgeschmolzenen Bereiche umgebende Pulverbett ausreichende Stützwirkung bietet. Ebenso entfällt die Nacharbeit, Stützen zu entfernen. Diese Verfahren sind auch für die Herstellung von Kleinserien geeignet.

- Die Erfindung betrifft ein Polymerpulver auf Basis von thermoplastischen statistischen Copolymeren mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 12 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 g/10min und 1 g/10min, vorzugsweise Copolyamiden mit einer  
15 relativen Lösungsviskosität in m-Kresol nach DIN 53727 zwischen 1,55 und 1,9, bevorzugt zwischen 1,6 und 1,7, aber auch Copolyestern, die Verwendung dieses Pulvers in formgebenden Verfahren, sowie Formkörper, hergestellt durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren, mit welchem selektiv Bereiche einer Pulverschicht durch den Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden, unter Verwendung dieses Pulvers. Nach  
20 Abkühlen und Verfestigen der zuvor aufgeschmolzenen Bereiche kann der Formkörper dem Pulverbett entnommen werden.

- Die Selektivität der schichtweise arbeitenden Verfahren kann dabei beispielsweise, ohne die Erfindung darauf beschränken zu wollen, über den Auftrag von Suszeptoren, Absorber, Inhibitoren, oder durch Masken, erfolgen. Die Selektivität erfolgt nicht über den Eintrag der  
25 elektromagnetischen Energie.

Im Folgenden werden einige Verfahren beschrieben, mit denen aus dem erfindungsgemäßen Pulver erfindungsgemäße Formteile hergestellt werden können, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt werden soll.

30

Gut geeignete Verfahren sind das SIV-Verfahren wie es in WO 01/38061 beschrieben, oder ein Verfahren wie in EP 1 015 214 beschrieben. Beide Verfahren arbeiten mit einer flächigen

Infrarotheizung zum Aufschmelzen des Pulvers. Die Selektivität des Aufschmelzens wird bei ersterem durch die Auftragung eines Inhibitors, beim zweiten Verfahren durch eine Maske erreicht. Ein weiteres Verfahren ist in DE 103 11 438 beschrieben. Bei diesem wird die zum Verschmelzen der Pulverpartikel benötigte Energie durch einen Mikrowellengenerator  
5 eingebracht und die Selektivität wird durch Auftragen eines Suszeptors erreicht.

Für die genannten Rapid-Prototyping- bzw. Rapid-Manufacturing-Verfahren (RP- oder RM-Verfahren) können pulverförmige Substrate, insbesondere Polymere, vorzugsweise ausgewählt aus Polyester, Polyvinylchlorid, Polyacetal, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, Polycarbonat, Poly-(N-methylmethacrylimide) (PMMI), Polymethylmethacrylat (PMMA), Ionomer, Polyamid, eingesetzt werden.

In DE 44 33 118 werden Polymerblends unter Einwirkung elektromagnetischer Energie betrachtet. Ein Blend ist aber eine unter definierten Temperatur- und Scherbedingungen aus  
15 zwei oder mehr Polymeren in der Schmelze hergestellte Mischung, die üblicherweise zu Granulaten verarbeitet wird. Die einzelnen Polymerketten werden dabei untereinander vermischt („intermolekular“), innerhalb einer Kette findet jedoch keine Rekombination der Ausgangskomponenten statt (Definition s. beispielsweise Sächting Kunststoffaschenbuch, 24. Auflage, S. 7 ff.) .

20

Nachteilig ist bei der Verarbeitung, dass zur Vermeidung des sogenannten Curls die Temperatur in dem Bauraum möglichst gleichmäßig auf einem Niveau knapp unterhalb des Schmelzpunktes des polymeren Werkstoffes gehalten werden muss. Bei amorphen Polymeren ist damit eine Temperatur knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur gemeint, bei  
25 teilkristallinen Polymeren eine Temperatur knapp unterhalb des Kristallitschmelzpunktes. Mit Curl ist ein Verzug des bereits aufgeschmolzenen Bereiches gemeint, der ein zumindest teilweises Herausragen aus der Bauebene bewirkt. Es besteht damit die Gefahr, dass beim Auftrag der nächsten Pulverschicht, beispielsweise durch einen Rakel oder eine Walze, die herausragenden Bereiche verschoben oder sogar ganz herausgerissen werden. Das hat für den  
30 Prozess zur Folge, dass die Bauraumtemperatur insgesamt auf einem relativ hohen Niveau gehalten werden muss, und dass die durch Abkühlen und durch Kristallisation bedingte Volumenänderung der mit solchen Verfahren hergestellten Formkörpern erheblich ist. Nicht

zuletzt wird durch den Abkühlprozess eine gerade für die „Rapid“- Verfahren nicht unerhebliche Zeitspanne benötigt.

Ein weiterer Nachteil der teilkristallinen Thermoplaste ist in vielen Fällen ihre Kristallinität, bzw. die dadurch verursachte Änderung des Volumens während des Abkühlens aus der Schmelze heraus. Es besteht zwar die Möglichkeit, durch eine sehr aufwendige und genaue Temperaturführung die Volumenänderung durch Kristallinität einer einzelnen Schicht weitgehend zu vergleichmäßigen, jedoch ist die kristallisationsbedingte Volumenänderung beliebig aufgebauter dreidimensionaler Formkörper über den Formkörper nicht gleichmäßig. Beispielsweise hängt die Ausbildung kristalliner Strukturen von der Abkühlgeschwindigkeit des Formkörpers ab, die an unterschiedlich dicken Stellen oder an verwinkelten Stellen anders ist als an anderen Stellen des Formkörpers.

Ein Nachteil der amorphen Thermoplaste ist die hohe Viskosität, die nur deutlich oberhalb des Schmelzpunktes bzw. der Glasübergangstemperatur ein Zusammenfließen ermöglicht. Häufig sind mit amorphen Thermoplasten nach obigen Verfahren hergestellte Formkörper daher relativ porös; es werden lediglich Sinterhälse ausgebildet, und die einzelnen Pulverpartikel sind im Formkörper noch erkennbar. Bei Erhöhung des Energieeintrages zur Viskositätsreduzierung kommt jedoch das Problem der Formtreue hinzu; beispielsweise durch Wärmeleitung von den aufzuschmelzenden in die umliegenden Bereiche werden die Konturen des Formkörpers unscharf.

Nachteilig ist ebenfalls, dass andere in verschiedene Richtungen gehende Anforderungen gegebenenfalls von einem einzelnen Material möglicherweise nicht erfüllt werden können, wie beispielsweise Viskosität, thermische Stabilität, Schwund, Festigkeit, Schlagzähigkeit, und Verarbeitbarkeit. Die Verwendung von Pulvermischungen zu diesem Zweck sind durchaus bekannt, bergen aber weitere Nachteile in sich. So ist beispielsweise die Konstanz der Mischungen auch über den Herstellprozess, den Verarbeitungsprozess und ggf. den Wiederaufbereitungsprozess sicherzustellen. Haben die Komponenten unterschiedliche Schmelzpunkte, so sind die Möglichkeiten, die Mischung rein nach den gewünschten Eigenschaften des Formkörpers einzustellen, sehr eingeschränkt. In der Praxis hat sich gezeigt, dass dann der tiefer liegende Schmelzpunkt die Verarbeitung dominiert, so dass die

höherschmelzende Komponente nicht aufschmilzt und nur wie ein Füllstoff wirkt und damit auch ihre gewünschten Eigenschaften unter Umständen nicht oder nicht voll zum Tragen kommen.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Polymerpulver bereitzustellen, welches die Einstellung von maßgeschneiderten Eigenschaften bezüglich der Verarbeitung, aber auch bezüglich der gewünschten Formkörpereigenschaften flexibler ermöglicht. Das Verarbeitungsverfahren ist dabei ein pulverbasierendes schichtweise arbeitendes Verfahren, bei dem selektiv Bereiche der jeweiligen Schicht durch den nicht fokussierten Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden und sich nach dem Abkühlen zu dem gewünschten Formkörper verbinden, wobei die Selektivität dabei beispielsweise über den Auftrag von Suszeptoren, oder Absorbern, oder Inhibitoren, oder durch Masken, erfolgt.

- 15 Überraschenderweise wurde nun gefunden, wie in den Ansprüchen beschrieben, dass sich durch die Verwendung von thermoplastischen statistischen Copolymeren mit einem MFR-Wert zwischen 12 und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 und 1 g/10min, Polymerpulver herstellen lassen, aus denen sich Formkörper durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren, bei welchem selektiv Bereiche der jeweiligen Schicht durch den Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden, produzieren lassen, die Vorteile bezüglich der Verarbeitbarkeit aufweisen oder unterschiedliche Formkörpereigenschaften in einem Bauteil vereinigen.

- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Polymerpulver zum Verarbeiten in einem schichtweise arbeitenden Verfahren, bei welchem selektiv Bereiche der jeweiligen Schicht durch den Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden, welches  
25 dadurch gekennzeichnet ist, dass das Pulver zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 12 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt ein Copolyamid mit einer relativen Lösungsviskosität in m-Kresol nach DIN 53727 zwischen 1,55 und 1,9, bevorzugt zwischen 1,6 und 1,7, aufweist; besonders bevorzugt wird ein Copolyamid, bestehend aus mindestens  
30 einem der Bausteine aus der Gruppe der Lactame, der Diamin/Dicarbonsäure-Salze, und/oder der Aminocarbonsäuren. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Pulver Monomerbausteine aus der Gruppe aus Laurinlactam, Caprolactam, Aminoundecansäure,

sowie annähernd äquimolare Mengen der Dicarbonsäuren Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, Brassylsäure, Tetradecandisäure, Pentadecandisäure, Octadecandisäure, Terephthalsäure, Isophtalsäure, und der Diamine Hexamethyldiamin, 2-Methylpentamethyldiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, Isophorondiamin, Piperazin, Bis-(4-Aminocyclohexyl)-methan bzw. der daraus gebildeten Nylonsalze, auf.

Außerdem sind Gegenstand vorliegenden Erfindung Formkörper, hergestellt durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren, bei welchem selektiv Bereiche der jeweiligen Pulverschicht durch den nicht fokussierten Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden, wobei die Selektivität beispielsweise über Masken, oder durch den Auftrag von Suszeptoren, Inhibitoren, Absorbern, erreicht wird, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert zwischen 12 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 g/10min und 10 g/1min, bevorzugt ein Copolyamid mit einer Lösungsviskosität zwischen 1,55 und 1,9, bevorzugt zwischen 1,6 und 1,7, aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Formkörper ein Copolyamid, bestehend aus mindestens einem der Bausteine aus der Gruppe der Lactame, der Diamin/Dicarbonsäure-Salze, und/oder der Aminocarbonsäuren auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Copolyamide mit Monomerbausteine aus der Gruppe aus Laurinlactam, Caprolactam, Aminoundecansäure, sowie annähernd äquimolare Mengen der Dicarbonsäuren Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, Brassylsäure, Tetradecandisäure, Pentadecandisäure, Octadecandisäure, Terephthalsäure, Isophtalsäure, und der Diamine Hexamethyldiamin, 2-Methylpentamethyldiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, Isophorondiamin, Piperazin, Bis-(4-Aminocyclohexyl)-methan bzw. der daraus gebildeten Nylonsalze, auf.

Das erfindungsgemäße Polymerpulver hat den Vorteil, dass aus ihm durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren, bei dem selektiv Bereiche der jeweiligen Schicht aufgeschmolzen werden, hergestellte Formkörper sich bei deutlich niedrigeren Temperaturen herstellen lassen als Formkörper aus herkömmlichen Polymerpulvern. Dadurch wird die Herstellung von Formkörpern nach einem der beschriebenen Verfahren schneller und die Prozesssicherheit wird

verbessert.

- Die aus dem erfindungsgemäßen Pulver hergestellten Formkörper weisen dabei ähnlich gute mechanische Eigenschaften auf wie die aus herkömmlichem Pulver hergestellten Formkörper.
- 5 Sie sind zwar meist weicher als Formkörper aus dem üblicherweise z. B. beim Lasersintern verwendeten nicht erfindungsgemäßen PA12-Polymerpulver, haben dafür aber oft eine sehr viel höhere Reißdehnung, so dass beispielsweise Schnapphaken sehr gut realisiert werden können. Zur Erzielung der mechanischen Eigenschaften ist es sinnvoll, daß der MFR-Wert des erfindungsgemäßen Pulvers zwischen 12 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 g/10min und 1 g/10min liegt. Im Falle des bevorzugten Copolyamids führt eine Lösungsviskosität zwischen 1,55 und 1,9, bevorzugt zwischen 1,6 und 1,7 zu den gewünschten mechanischen Eigenschaften. Bei höheren Werten des erfindungsgemäßen Pulvers für den MFR-Wert bzw. niedrigeren Werten für die Lösungsviskosität als angegeben verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften der mit dem Pulver nach einem der erfindungsgemäßen
- 15 Verfahren gebauten Formkörper deutlich.

- Das erfindungsgemäße Pulver hat weiterhin den Vorteil, daß es gut verarbeitbar ist mit den erfindungsgemäßen Verfahren. Bei niedrigeren Werten des erfindungsgemäßen Pulvers für die Lösungsviskosität bzw. höheren Werten für den MFR-Wert als angegeben verschlechtert sich
- 20 die Reproduzierbarkeit des Bauprozesses deutlich. Insbesondere ist nach dem Aufschmelzen der dafür vorgesehenen Bereiche einiger aufeinanderfolgender Schichten mit einem Verkleben von Pulverpartikeln auf der Auftragsvorrichtung, beispielsweise einer Walze oder einem Rakel, zu rechnen.

- Bei höheren Werten des erfindungsgemäßen Pulvers im speziellen Fall des Copolyamids für
- 25 die Lösungsviskosität als angegeben verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften wiederum stark, da ein Zusammenlaufen beim Aufschmelzen der einzelnen Pulverpartikel für die Bildung des Formkörpers nicht mehr gewährleistet ist.

- Außerdem konnte überraschend festgestellt werden, dass das Verarbeitungsfenster, d. h. die
- 30 Temperaturdifferenz zwischen dem „Nichtauftreten“ von Curl und flächigem Aufschmelzen des nicht zum Aufschmelzen vorgesehenen Pulvers, meist größer ist als bei der Verwendung von herkömmlichen Pulvern. Ein weiterer Vorteil ist der geringere Schwund bei den mit

- erfindungsgemäßen Pulvern hergestellten Formkörpern gegenüber Formkörpern aus teilkristallinen Homopolyamiden, beide mittels einem formgebenden Verfahren hergestellt, welches schichtweise arbeitet und wobei selektiv Bereiche der jeweiligen Pulverschicht durch Einbringen elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden. Besonders bevorzugt wird
- 5 das erfindungsgemäße Pulver in Verfahren verwendet, die nicht auf Fokussierung des Energieeintrages durch einen Laser beruhen. Der Geschwindigkeitsvorteil eines gleichzeitigen Energieeintrages über alle selektierten Bereiche bringt den Nachteil mit sich, dass der Wärmeleitung größere Bedeutung zukommt. An Stellen schlechter Wärmeabfuhr wie beispielsweise Ausschnitten ist eher mit dem Anbacken weiterer Partikel zu rechnen und damit mit einer Abweichung von der gewünschten Kontur. Die niedrigere Verarbeitungstemperatur der erfindungsgemäßen Pulver zeigt sich dabei als Vorteil, weil weniger Energie eingebracht werden muss. Die Temperaturdifferenz zwischen den aufzuschmelzenden Bereichen und ihrer Umgebung kann dadurch geringer gehalten werden.
- 15 Das erfindungsgemäße Copolymerpulver wird nachfolgend beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

Das erfindungsgemäße Copolymerpulver zum Verarbeiten in einem schichtweise arbeitenden Verfahren, bei welchem selektiv Bereiche der jeweiligen Pulverschicht durch den nicht

20 fokussierten Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden, zeichnet sich dadurch aus, dass das Pulver zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert zwischen 12 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 g/10min und 1 g/10min, hergestellt aus wenigstens zwei Monomerbausteinen, aufweist. Bei dem Herstellverfahren kann es sich im einfachsten Fall um eine radikalische, oder eine anionische,

25 oder eine kationische Copolymerisation handeln, oder aber um eine Copolymerisation nach Ziegler-Natta. Es gibt eine Vielzahl an Monomerbausteinen, die sich eignen, beispielsweise Ethen und Vinylacetat, Acrylnitril und Styrol, Tetrafluorethen und Propen, Ethen und 1-Buten, Trioxan und Ethylenoxid, Styrol und Butadien, oder aber eine Kombination von drei Monomerbausteinen aus Acrylnitril, Styrol, und Butadien das bekannte ABS. Die

30 Monomerbausteine können aliphatisch oder aromatisch sein, und das entstehende Copolymere kann linear oder verzweigt sein. Es handelt sich um mindestens einen Baustein, der zumindestens in unterschiedlicher Isomorphie vorliegt, oder zwei Bausteine, aber auch Systeme



mit drei (ternäre Systeme) oder mehr Bausteinen sind erfindungsgemäß. Meist sind die Copolymere amorph.

Besonders bevorzugt sind Copolyamide, deren Kristallinität man über die Zusammensetzung der Monomerbausteine steuern kann. Zur Herstellung werden Diamin/Dicarbonsäure-Salze und/oder Aminocarbonsäuren oder Lactamen verwendet. Die verwendeten Monomerbausteine sind beispielsweise Aminoundecansäure, sowie annähernd äquimolare Mengen der Dicarbonsäuren Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, Brassylsäure, Tetradecandisäure, Pentadecandisäure, Octadecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, und der Diamine Hexamethyldiamin, 2-Methylpentamethyldiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, Isophorondiamin, Piperazin, Bis-(4-Aminocyclohexyl)-methan bzw. die daraus gebildeten Nylonsalze.

Insbesondere sind Kombinationen aus Caprolactam, Laurinlactam und AH-Salz bekannt, aber auch aus Caprolactam, Laurinlactam und DH-Salz, oder Caprolactam und Laurinlactam. Diese Copolyamide zeichnen sich insbesondere durch einen niedrigen Schmelzpunkt aus.

Neben aliphatischen Dicarbonsäuren finden aromatische Dicarbonsäuren Verwendung, die in der Regel zu höheren Glasübergangstemperaturen beitragen. Niedrig symmetrische Comonomere, insbesondere Trimethylhexamethyldiamin (TMD, Isomerengemisch), Isophorondiamin (IPD), Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan (PACM, Isomerengemisch), reduzieren darüber hinaus die Kristallinität - im Extremfall entsteht ein völlig amorphes Copolyamid - was zu höherer Maßhaltigkeit und gegebenenfalls erhöhter Transluzenz der Formkörper führt. Geeignete weitere Comonomere und Regeln zu ihrer Auswahl sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in J. G. Dolden, Polymer (1976, 17), pp 875-892 beschrieben.

Besonders bevorzugt sind statistische thermoplastische Copolyamide mit einer Lösungviskosität zwischen 1,55 und 1,9, bevorzugt zwischen 1,6 und 1,7, welche man durch thermische Polykondensation von Monomergemischen aus Diamin/Dicarbonsäure-Salzen und/oder Aminocarbonsäuren oder Lactamen erhält. Die Durchführung gestaltet sich wie bei den Homopolyamiden, wobei natürlich die jeweiligen physikalisch-chemischen Eigenschaften,

etwa Wasserlöslichkeit der Monomeren, Schmelzpunkt und thermische Beständigkeit der Polymere zu beachten sind. Es reicht dabei aus, wenn ein Monomeres als Isomerengemisch vorliegt.

- 5 Alternierende Copolyamide werden eher durch Lösungspolykondensation unter milden Bedingungen erzeugt. In der Schmelze gehen sie durch Umamidierungsreaktionen jedoch in statistische Copolyamide über.

Blockcopolymeren aus verschiedenen Polyamiden erhält man in der Regel zweistufig, es wird zunächst ein Präpolymer erzeugt und dann mit der zweiten Komponente gemischt. Die dadurch erzeugten Strukturen der Blockcopolymeren sind jedoch nicht beständig und bilden sich bei höheren Temperaturen in eine statistische Verteilung bezüglich der Anordnung der Monomerbausteine zurück.

- 15 Durch Umsetzung von vorgebildeten Polyamiden mit anderen Monomeren kann man Pfropfcopolymeren erhalten. Die Pfropfreaktion wird ionisch oder radikalisch an den NH-Gruppen längs der Polymerkette gestartet. Ein Beispiel ist die Umsetzung von PA6 mit Ethylenoxid zu hydrophilen bis wasserlöslichen Produkten.

- 20 Die Lösungsviskosität in 0,5%iger m-Kresol-Lösung nach DIN 53727 liegt bei den erfindungsgemäßen Copolyamiden zwischen 1,55 bis 1,9, bevorzugt 1,6 bis 1,7. Die Herstellung von Copolyamiden ist beispielsweise in DE 32 48 776 beschrieben und ist dem Fachmann bekannt.

- 25 Der MFR-Wert wird nach ISO 1133 ermittelt. Die Bedingungen, nämlich Last und Temperatur, sind entsprechend materialabhängig in den Formmassennormen, z. B. für ABS in der ISO 2580-1, festgelegt. Es ist gängige Praxis, dass ein teilkristallines Copolyamid bei einer niedrigeren Temperatur, beispielsweise 160 °C, und ein völlig amorphes Copolyamid bei einer höheren Temperatur, beispielsweise 230 °C vermessen wird. Ein typisches Gewicht ist dabei  
30 2,16 kg, aber auch dieser Wert ist nach den entsprechenden Formmassennormen materialabhängig festzulegen.

Weitere bevorzugte Copolymere sind Copolyester. Die Monomerbausteine sind beispielsweise Adipinsäure, Isophthalsäure, Dimethylterephthalat, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Polyethylenglycol.

- 5 Die bei der Herstellung thermoplastischen statistischen copolymer-aufweisenden Granulate werden anschließend bei tiefen Temperaturen vermahlen, beispielsweise bei  $-30^{\circ}\text{C}$  auf einer Prall- oder Stiftmühle unter Stickstoff, um pulverförmige Partikel zu erhalten. Zumindest eine Schutzsiebung zur Entfernung der sehr groben Partikel sollte anschließend durchgeführt werden. Meist ist eine anschließende Fraktionierung sinnvoll. Erfindungsgemäße Pulver liegen im Kornband 1 bis 150 Mikron, bevorzugt 1 bis 120 Mikron. Die Kornverteilung verbleibt dabei relativ breit. Typische Werte für das Verhältnis  $D_{90}/D_{10}$  1 : 2 bis 1 : 15, bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 5. Eine mechanische Nachbearbeitung, beispielsweise in einem schnellaufenden Mischer, zur Verrundung der beim Mahlen entstandenen scharfkantigen Partikel und damit zur besseren Auftragbarkeit dünnerer Schichten, kann ebenfalls sinnvoll sein.

15

Das erfindungsgemäße Polymerpulver weist vorzugsweise zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 12 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 g/10min und 1 g/10min, und mit einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 250  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 45 bis 150  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 50 bis 125  $\mu\text{m}$  auf.

20

Erfindungsgemäße Copolyamidpulver oder Copolyesterpulver werden kommerziell beispielsweise unter dem Handelsnamen Vestamelt von der Degussa vertrieben.

- 25 Erfindungsgemäßes Copolymerpulver kann außerdem Hilfsstoffe und/oder Füllstoff und/oder weitere organische oder anorganische Pigmente aufweisen. Solche Hilfsstoffe können z.B. Rieselhilfsmittel, wie z.B. gefällte und / oder pyrogene Kieselsäuren sein. Gefällte Kieselsäuren werden zum Beispiel unter dem Produktnamen Aerosil, mit unterschiedlichen Spezifikationen, durch die Degussa AG angeboten. Vorzugsweise weist erfindungsgemäßes Copolymerpulver
- 30 weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-% solcher Hilfsstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Polymere auf. Die Füllstoffe können z. B. Glas-, Metall- oder Keramikpartikel, wie z. B. Glaskugeln,

Stahlkugeln oder Metallgrieß oder Fremdpigmente, wie z. B. Übergangsmetalloxide sein. Die Pigmente können beispielsweise Titandioxidpartikel basierend auf Rutil oder Anatas sein, oder Rußpartikel.

- 5 Die Füllstoffpartikel weisen dabei vorzugsweise eine kleinere oder ungefähr gleich große mittlere Partikelgröße wie die Partikel der Copolymere auf. Vorzugsweise sollte die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der Füllstoffe die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  der Copolymere um nicht mehr als 20 %, vorzugsweise um nicht mehr als 15 % und ganz besonders bevorzugt um nicht mehr als 5 % unterschreiten. Die Partikelgröße ist insbesondere limitiert durch die zulässige Bauhöhe bzw. Schichtdicke in der Rapid-Prototyping/ Rapid Manufacturing-Anlage.

Vorzugsweise weist erfindungsgemäßes Copolymerpulver weniger als 75 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 25 Gew.-% solcher Füllstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen

- 15 Copolymere auf.

Beim Überschreiten der angegebenen Höchstgrenzen für Hilfs- und/oder Füllstoffe kann es, je nach eingesetztem Füll- oder Hilfsstoff zu deutlichen Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften von Formkörpern kommen, die mittels solcher Copolymerpulver hergestellt wurden.

20

Es ist ebenso möglich, herkömmliche Polymerpulver mit erfindungsgemäßen Copolymerpulvern zu mischen. Auf diese Weise lassen sich Polymerpulver mit einer weiteren Kombination von mechanischen Eigenschaften und Verarbeitungsfenster herstellen. Das

25 Verfahren zur Herstellung solcher Mischungen kann z.B. DE 34 41 708 entnommen werden.

Zur Verbesserung des Schmelzeverlaufs bei der Herstellung der Formkörper kann ein Verlaufsmittel wie beispielsweise Metallseifen, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren, dem gefällten oder kalt

30 gemahlten Pulver zugesetzt werden. Die Metallseifenpartikel können in die Copolymerpartikel eingearbeitet werden, es können aber auch Mischungen von feinteiligen Metallseifenpartikeln und Copolymerpartikeln vorliegen.

Die Metallseifen werden in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Copolymere, vorzugsweise Copolyamide, eingesetzt. Bevorzugt wurden als Metallseifen die Natrium- oder Calciumsalze der zugrundeliegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren eingesetzt. Beispiele für  
5 kommerziell verfügbare Produkte sind Licomont NaV 101 oder Licomont CaV 102 der Firma Clariant.

Zur Verbesserung der Verarbeitungsfähigkeit oder zur weiteren Modifikation des Polymerpulvers können diesem anorganische Fremdpigmente, wie z.B. Übergangsmetalloxide, Stabilisatoren, wie z.B. Phenole, insbesondere sterisch gehinderte Phenole, Verlaufs- und Rieselhilfsmittel, wie z.B. pyrogene Kieselsäuren sowie Füllstoffpartikel zugegeben werden. Vorzugsweise wird, bezogen auf das Gesamtgewicht an Polymeren im Copolymerpulver, soviel dieser Stoffe den Polymeren zugegeben, dass die für das erfindungsgemäße Copolymerpulver angegebenen Konzentrationen für Füll- und/oder Hilfsstoffe eingehalten  
15 werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch schichtweise arbeitende Verfahren, bei denen selektiv Bereiche durch den nicht fokussierten Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden, bei denen  
20 erfindungsgemäße Polymerpulver, die zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert zwischen 12 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt ein Copolyamid mit einer Lösungsviskosität zwischen 1,55 und 1,9, vorzugsweise zwischen 1,6 und 1,7, aufweisen, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Pulver Copolyamide bestehend aus mindestens einem  
25 der Bausteine aus der Gruppe der Lactame, der Diamin/Dicarbonsäure-Salze, und/oder der Aminocarbonsäuren, auf. Ganz besonders bevorzugt werden bei diesen Verfahren Pulver verwendet, die Copolyamide aufweisen, die Monomerbausteine aus der Gruppe aus Laurinlactam, Caprolactam, Aminoundecansäure, sowie annähernd äquimolaren Mengen der Dicarbonsäuren Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure,  
30 Brassylsäure, Tetradecandisäure, Pentadecandisäure, Octadecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, und der Diamine Hexamethyldiamin, 2-Methylpentamethyldiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, Isophorondiamin,

Piperazin, Bis-(4-Aminocyclohexyl)-methan bzw. der daraus gebildeten Nylonsalze aufweisen.

Die Energie wird durch elektromagnetische Strahlung nicht fokussiert eingebracht, sondern beispielsweise gleichzeitig über die gesamte Schicht oder durch nicht fokussiertes Abfahren der  
5 Pulverschicht in Teilen oder als Ganzes, und die Selektivität wird beispielsweise durch Masken, oder durch Auftragung von Inhibitoren, Absorbieren, oder Suszeptoren, erreicht. Nach dem Abkühlen aller Schichten kann der erfindungsgemäße Formkörper entnommen werden. Das nicht aufgeschmolzene Pulver kann im nächsten Bauprozess wieder eingesetzt werden, gegebenenfalls in Abmischung mit Neupulver. Das Polymerpulver wird bei einer Baukammertemperatur zwischen 80 und 160 °C, vorzugsweise 85 und 120 °C, verarbeitet.

Die nachfolgenden Beispiele für solche Verfahren dienen der Erläuterung, ohne die Erfindung darauf beschränken zu wollen.

Gut geeignete Verfahren sind das SIV-Verfahren wie es in WO 01/38061 beschrieben, oder ein  
15 Verfahren wie in EP 1 015 214 beschrieben. Beide Verfahren arbeiten mit einer flächigen Infrarotheizung zum Aufschmelzen des Pulvers. Die Selektivität des Aufschmelzens wird bei ersterem durch die Auftragung eines Inhibitors, beim zweiten Verfahren durch eine Maske erreicht. Ein weiteres Verfahren ist in DE 103 11 438 beschrieben. Bei diesem wird die zum Verschmelzen benötigte Energie durch einen Mikrowellengenerator eingebracht und die  
20 Selektivität wird durch Auftragen eines Suszeptors erreicht.

Die erfindungsgemäßen Formkörper, die durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren, bei dem selektiv Bereiche durch den nicht fokussierten Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden, hergestellt werden, zeichnen sich dadurch aus, dass sie zumindest ein  
25 statistisches thermoplastisches Copolymer mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 12 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 g/10min und 1 g/10min, aufweisen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Formkörper zumindest ein Copolyamid mit einer relativen Lösungsviskosität in m-Kresol nach DIN 53727 zwischen 1,55 und 1,9, bevorzugt zwischen 1,6 und 1,7, auf. Ganz besonders bevorzugt weisen erfindungsgemäße Formkörper  
30 zumindest ein Copolyamid, bestehend aus mindestens einem der Bausteine aus der Gruppe der Lactame, der Diamin/Dicarbonsäure-Salze, und/oder der Aminocarbonsäuren, auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Formkörper zumindest ein Copolyamid

aufgebaut aus Monomerbausteinen aus der Gruppe aus Laurinlactam, Caprolactam, Aminoundecansäure, sowie annähernd äquimolaren Mengen der Dicarbonsäuren Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, Brassylsäure, Tetradecandisäure, Pentadecandisäure, Octadecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, und der Diamine  
5 Hexamethyldiamin, 2-Methylpentamethyldiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, Isophorondiamin, Piperazin, Bis-(4-Aminocyclohexyl)-methan bzw. der daraus gebildeten Nylonsalze auf.

Die Formkörper können außerdem Füllstoffe und/oder Hilfsstoffe, wie z. B. thermische Stabilisatoren wie z. B. sterisch gehinderte Phenolderivate aufweisen. Füllstoffe können z. B. Glas-, Keramikpartikel und auch Metallpartikel wie zum Beispiel Eisenkugeln, bzw. entsprechende Hohlkugeln sein. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Glaspartikel, ganz besonders bevorzugt Glaskugeln auf. Vorzugsweise weisen erfindungsgemäße Formkörper weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Gew.-%  
15 und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-% solcher Hilfsstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Polymere auf. Ebenso bevorzugt weisen erfindungsgemäße Formkörper weniger als 75 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 25 Gew.-% solcher Füllstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Polymere auf.

20

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Polymerpulver, welches zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 12 g/10min und 1 g/10min, bevorzugt zwischen 10 g/10min und 1 g/10min, vorzugsweise Copolyamidpulver mit einer Lösungsviskosität nach DIN 53727 zwischen 1,55 und 1,9,  
25 bevorzugt zwischen 1,6 und 1,7, aufweist, sowie dessen Verwendung beschreiben, ohne die Erfindung auf die Beispiele einzuschränken.

Die Messwerte der Laserbeugung wurden mit dem Malvern Mastersizer S, Ver. 2.18, erhalten.

30 **Beispiel 1: Umfällung von Polyamid 12 (PA 12), nicht erfindungsgemäß**

400 kg unregelmäßiges, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12 mit einer relativen Lösungsviskosität von 1.62 und einem Endgruppengehalt von 75 mmol/kg COOH bzw. 69

mmol/kg  $\text{NH}_2$  werden mit 2500 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 3 m<sup>3</sup>-Rührkessel ( $a = 160$  cm) auf 145 °C gebracht und unter Rühren (Blattrührer,  $a = 80$  cm, Drehzahl = 49 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 124 °C reduziert und unter kontinuierlichem

5 Abdestillieren des Ethanols mit einer Kühlrate von 25 K/h bei der derselben Rührerdrehzahl die Innentemperatur auf 125 °C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 2K – 3 K unter der Innentemperatur gehalten. Die Innentemperatur wird mit gleicher Kühlrate auf 117 °C gebracht und dann 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird weiter bei einer Kühlrate von 40 K/h abdestilliert und so die Innentemperatur auf 111 °C gebracht. Bei dieser Temperatur setzt die Fällung, erkennbar an der Wärmeentwicklung, ein. Die Destillationsgeschwindigkeit wird soweit erhöht, dass die Innentemperatur nicht über 111.3 °C ansteigt. Nach 25 Minuten fällt die Innentemperatur ab, was das Ende der Fällung anzeigt. Durch weiteres Abdestillieren und Kühlung über den Mantel wird die Temperatur der Suspension auf 45 °C gebracht und die Suspension danach in einen Schaufeltrockner überführt.

15 Das Ethanol wird bei 70 °C/ 400 mbar abdestilliert und der Rückstand anschließend bei 20 mbar/86 °C 3 Stunden nachgetrocknet.

Man erhält ein gefälltes PA 12 mit einem mittleren Korndurchmesser von 55  $\mu\text{m}$ . Die Schüttdichte betrug 435g/l.

## 20 Beispiel 2

Ein Pulver aus einem statistischen Copolyamid aus 40 Teilen Laurinlactam, 30 Teilen Caprolactam, und 30 Teilen eines äquimolaren Gemisches aus Dodecandisäure und Hexamethylendiamin, das durch hydrolytische Polykondensation erhalten worden war, wurde per Kaltvermahlung und anschließende Fraktionierung hergestellt. Das auf diesem Wege

25 erhaltene Pulver wurde in einem Henschelmischer mit 0,1 Teilen Aerosil 200 versehen. Die Lösungsviskosität beträgt 1,7. Der MFR-Wert wurde mit 4 g/10min ermittelt, bei 160 °C/2,16 kg. Die Schüttdichte beträgt 491 g/l. Die Kornverteilung wurde wie folgt ermittelt:  $d_{10} = 17 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 62 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 112 \mu\text{m}$ .

## 30 Beispiel 3

Ein Pulver aus einem statistischem Copolyamid aus 33 Teilen Laurinlactam, 33 Teilen Caprolactam, und 33 Teilen eines äquimolaren Gemisches aus Adipinsäure und



Hexamethylendiamin, das durch hydrolytische Polykondensation erhalten worden war, wurde per Kaltvermahlung und anschließende Fraktionierung hergestellt. Das auf diesem Wege erhaltene Pulver wurde in einem Henschelmischer mit 0,1 Teilen Aerosil 200 versehen. Die Lösungsviskosität beträgt 1,7. Der MFR-Wert wurde mit 6 g/10min ermittelt, bei 160 °C/2,16 kg. Die Schüttdichte beträgt 475 g/l. Die Kornverteilung wurde wie folgt ermittelt: d10 = 11 µm, d50 = 65 µm, d90 = 105 µm.

#### **Beispiel 4**

Ein Pulver aus einem statistischem Copolyamid aus 50 Teilen Laurinlactam, 20 Teilen Caprolactam, und 30 Teilen eines äquimolaren Gemisches aus Dodecandisäure und Hexamethylendiamin, das durch hydrolytische Polykondensation erhalten worden war, wurde per Kaltvermahlung und anschließende Fraktionierung hergestellt. Das auf diesem Wege erhaltene Pulver wurde in einem Henschelmischer mit 0,1 Teilen Aerosil R812 versehen. Die Lösungsviskosität beträgt 1,55. Der MFR-Wert wurde mit 12 g/10min ermittelt, bei 160 °C/2,16 kg. Die Schüttdichte beträgt 458 g/l. Die Kornverteilung wurde wie folgt ermittelt: d10 = 13 µm, d50 = 66 µm, d90 = 111 µm.

#### **Beispiel 5**

Ein Pulver aus einem statistischem Copolyamid aus 60 Teilen Laurinlactam, 25 Teilen Caprolactam, und 15 Teilen eines äquimolaren Gemisches aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin, das durch hydrolytische Polykondensation erhalten worden war, wurde per Kaltvermahlung und anschließende Fraktionierung hergestellt. Das auf diesem Wege erhaltene Pulver wurde in einem Henschelmischer mit 0,1 Teilen Aerosil 200 versehen. Die Lösungsviskosität beträgt 1,6. Der MFR-Wert wurde mit 9 g/10min ermittelt, bei 160 °C/2,16 kg. Die Schüttdichte beträgt 462 g/l. Die Kornverteilung wurde wie folgt ermittelt: d10 = 18 µm, d50 = 75 µm, d90 = 112 µm.

#### **Beispiel 6**

Ein Pulver aus einem statistischem Copolyamid aus 15 Teilen Laurinlactam und 85 Teilen eines äquimolaren Gemisches aus Dodecandisäure und Isophorondiamin, das durch hydrolytische Polykondensation erhalten worden war, wurde per Kaltvermahlung und anschließende Fraktionierung hergestellt. Das auf diesem Wege erhaltene Pulver wurde in

einem Henschelmischer mit 0,05 Teilen Aerosil 200 versehen. Die Lösungsviskosität beträgt 1,7. Der MFR-Wert wurde mit 5 g/10min ermittelt, bei 230 °C/2,16 kg. Die Schüttdichte beträgt 458 g/l. Die Kornverteilung wurde wie folgt ermittelt:  $d_{10} = 12 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 56 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 105 \mu\text{m}$ .

5

**Beispiel 7**

Ein Pulver aus einem statistischem Copolyester aus 100 Teilen Butandiol, 45 Teilen Terephthalsäure und 55 Teilen Isophthalsäure, das durch hydrolytische Polykondensation erhalten worden war, wurde per Kaltvermahlung und anschließende Fraktionierung hergestellt. Das auf diesem Wege erhaltene Pulver wurde in einem Henschelmischer mit 0,2 Teilen Aerosil 200 versehen. Der MFR-Wert wurde mit 12 g/10min ermittelt, bei 160 °C/2,16 kg. Die Schüttdichte beträgt 459 g/l. Die Kornverteilung wurde wie folgt ermittelt:  $d_{10} = 10 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 61 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 119 \mu\text{m}$ .

15 **Beispiel 8**

Ein Pulver aus einem statistischem Copolyester aus 100 Teilen Butandiol, 11 Teilen Polyethylenglykol, 42 Teilen Terephthalsäure und 58 Teilen Isophthalsäure, das durch hydrolytische Polykondensation erhalten worden war, wurde per Kaltvermahlung und anschließende Fraktionierung hergestellt. Das auf diesem Wege erhaltene Pulver wurde in einem Henschelmischer mit 0,1 Teilen Aerosil 200 versehen. Die Schüttdichte beträgt 471 g/l. Der MFR-Wert wurde mit 10 g/10min ermittelt, bei 160 °C/2,16 kg. Die Kornverteilung wurde wie folgt ermittelt:  $d_{10} = 17 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 63 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 122 \mu\text{m}$ .

20

Die Mischung von Pulver aus den Beispielen 1 und 5 sowie die Mischung von Pulver aus Beispiel 6 mit Glaskugeln wurde auf einem Betonmischer hergestellt. Es wurden Glaskugeln Spherglass A-Glas mit Coating von der Firma Potters mit einem Durchmesser von 35  $\mu\text{m}$  verwendet.

25

**Weiterverarbeitung und Test**

Ein 10x10 cm oben offener Kasten wurde mit einem Boden versehen, der über eine Spindel verfahrbar ist. Der Kasten wurde mit einem Heizband umwickelt, welches während der Versuche auf 90 °C eingestellt wurde. Der Boden wurde bis auf einen halben Zentimeter an die

30

- 5 obere Kante bewegt; der verbliebene Raum wurde mit Pulver gefüllt und mit einer Metallplatte glattgestrichen. Anschließend wurde zunächst ein 1 mm dicker Metallrahmen auf den Rand des Kastens gelegt, darüber eine Metallplatte mit kleinerer runder Öffnung, die 1 mm Abstand zu der Pulverschicht hat. Mit einem Heizstrahler mit einer Leistung von 1000 Watt von der Firma AKO, der für 2 Sekunden bis auf einen Abstand von 2 cm von oben an die Versuchsanordnung herangefahren wurde, wurde die Pulverschicht innerhalb der kreisrunden Öffnung aufgeschmolzen. Die nächsten Schritte, Drehung der Spindel zum Absenken des Bodens um 0,2 mm sowie Auftrag der nächsten Pulverschicht und anschließend erneutes Senken des Heizstrahlers zu Aufschmelzen des Pulvers, wurden einige Male wiederholt. Nach Abkühlen der Versuchsanordnung sollte ein rundes Plättchen erhalten werden.

Tabelle 1: Ergebnisse der Versuche gemäß der Beispiele

Beispiel	Schmelzpunkt (DSC) °C	Bemerkung
Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)	187	Deutlich höherer Energieeintrag erforderlich als bei den anderen Beispielen
Beispiel 2	112	Gute Kantenschärfe, kaum Curl
Beispiel 3	115	Gute Kantenschärfe, kaum Curl
Beispiel 4	113	Gute Kantenschärfe, kaum Curl, leichte Klebneigung nach mehreren Schichten
Beispiel 5	123	Gute Kantenschärfe, kaum Curl
75 % Pulver aus Beispiel 5 und 25 % Pulver aus Beispiel 1	n.b.	Gute Kantenschärfe, kein Curl
Beispiel 6	120	Gute Kantenschärfe, kaum Curl
Beispiel 7	114	Gute Kantenschärfe, kaum Curl
Beispiel 8	110	Gute Kantenschärfe, kaum Curl, leichte Klebneigung nach mehreren Schichten
80 % Pulver aus Beispiel 6 und 20 % Glaskugeln	n.b.	Gute Kantenschärfe, kein Curl

Anhand der Beispiele kann sehr gut erkannt werden, dass erfindungsgemäße Polymerpulver in einem erfindungsgemäßen Verfahren sehr gut verarbeitet werden können.

5 In allen Beispielen mit erfindungsgemäßigem Pulver konnten runde Plättchen mit zum Teil relativ scharfen Kanten erhalten werden. Ausnahme war das nicht erfindungsgemäße Pulver aus Beispiel 1, welches zu starken Curl zeigte, um mehr als eine Schicht sintern zu können. Das nicht erfindungsgemäße Pulver aus Beispiel 1 musste auch mindestens 5 Sekunden dem Heizstrahler ausgesetzt werden, damit überhaupt ein Aufschmelzen stattfinden konnte. Die eine Schicht zeigte deutliche Anbackungen über die gewünschte Kontur hinaus. Eine Verkürzung der Einwirkzeit bei gleichzeitiger Verringerung des Abstandes des Heizstrahlers brachte eine Verbesserung der Konturschärfe und es konnten ebenfalls ein Plättchen produziert werden, jedoch bleibt die Qualität des Bauteils unter derjenigen der erfindungsgemäßen Beispiele.

15 Die Pulver aus den Beispielen 4 und 8 zeigten mit steigender Versuchsdauer leichte Klebneigung beim Glattstreichen des neu aufgetragenen Pulvers. Sie befinden sich jedoch auch an der unteren Grenze für die Lösungsviskosität bzw. der oberen Grenze für den MFR-Wert. Die Mischungen 75 % Pulver aus Beispiel 5 mit 25 % Pulver aus Beispiel 1 sowie 80 % Pulver aus Beispiel 6 mit 20 % Glaskugeln verhielten sich sehr günstig in Bezug auf die Neigung zum Curl.

**Patentansprüche:**

1. Polymerpulver zur Verwendung in einem schichtweise arbeitenden Verfahren, bei dem selektiv Bereiche der jeweiligen pulverförmigen Schicht durch den nicht fokussierten Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 12 und 1 g/10min aufweist.
2. Polymerpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 10 und 1 g/10min aufweist.
3. Polymerpulver nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 12 und 1 g/10min aufweist, wobei die Selektivität durch Auftragung von Suszeptoren, Absorbern oder durch Masken erreicht wird.
4. Polymerpulver nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 10 und 1 g/10min aufweist, wobei die Selektivität durch Auftragung von Suszeptoren, Absorbern oder durch Masken erreicht wird.
5. Polymerpulver nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zumindest ein thermoplastisches statistisches Copolymer mit einem MFR-Wert nach ISO 1133 zwischen 12 und 1 g/10min aufweist, wobei die Selektivität durch Auftragung von Inhibitoren erreicht wird.

6. Polymerpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Pulver zumindest einen Copolyester aufweist.

5 7. Polymerpulver nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Pulver zumindest einen Copolyester, bestehend aus mindestens einem der  
Monomerbausteine aus der Gruppe Adipinsäure, Isophthalsäure, Dimethylphthalat, 1,4-  
Butandiol, 1,6-Hexandiol, Polyethylenglycol, aufweist.

8. Polymerpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Pulver zumindest ein Copolyamid aufweist.

15 9. Polymerpulver nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Pulver zumindest ein Copolyamid, bestehend aus mindestens einem der Bausteine  
aus der Gruppe der Lactame, der Diamin/Dicarbonsäure-Salze, und/oder der  
Aminocarbonsäuren, aufweist.

20

10. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 8 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Pulver zumindest ein Copolyamid, bestehend aus mindestens einem der Bausteine  
aus der Gruppe Laurinlactam, Caprolactam, Aminoundecansäure, sowie annähernd  
25 äquimolaren Mengen der Dicarbonsäuren Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure,  
Sebazinsäure, Dodecandisäure, Brassylsäure, Tetradecandisäure, Pentadecandisäure,  
Octadecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, und der Diamine Hexamethyldiamin,  
2-Methylpentamethyldiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,4,4-  
Trimethylhexamethyldiamin, Isophorondiamin, Piperazin, Bis-(4-Aminocyclohexyl)-  
30 methan bzw. der daraus gebildeten Nylonsalze aufweist.

11. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 8 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Pulver zumindest ein Copolyamid, bestehend aus Caprolactam, Laurinlactam, und AH-Salz, aufweist.

- 5 12. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 8 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Pulver zumindest ein Copolyamid, bestehend aus Caprolactam, Laurinlactam, und DH-Salz, aufweist.
13. Polymerpulver nach einem der Ansprüche 8 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Pulver zumindest ein Copolyamid, bestehend aus Caprolactam und Laurinlactam, aufweist.
- 15 14. Polymerpulver nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Pulver zumindest ein Copolyamid aufweist, wobei die relative Lösungsviskosität in m-Kresol nach DIN 53727 zwischen 1,55 und 1,9 beträgt.
- 20 15. Polymerpulver nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Pulver zumindest ein Copolyamid aufweist, wobei die relative Lösungsviskosität in m-Kresol nach DIN 53727 zwischen 1,6 und 1,7 beträgt.
- 25 16. Polymerpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es Hilfsstoffe und/oder Füllstoff und/oder Pigmente aufweist.
17. Polymerpulver nach Anspruch 16,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass es als Hilfsstoff Rieselhilfsmittel aufweist.

18. Polymerpulver nach Anspruch 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es als Füllstoff Glaspartikel aufweist.
- 5 19. Polymerpulver nach Anspruch 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es als Hilfsstoff Metallseifen aufweist.
20. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren,  
bei dem selektiv Bereiche der jeweiligen Polymerpulverschicht durch den nicht  
fokussierten Eintrag elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden, unter  
Verwendung von Pulver gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19.
- 15 21. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren,  
bei dem selektiv Bereiche der jeweiligen Polymerpulverschicht aufgeschmolzen werden,  
wobei die Selektivität durch Masken erfolgt, unter Verwendung von Pulver gemäß  
zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19.
- 20 22. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren,  
bei dem selektiv Bereiche der jeweiligen Polymerpulverschicht aufgeschmolzen werden,  
wobei die Selektivität durch die Auftragung von Inhibitoren erfolgt, unter Verwendung  
von Pulver gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19.
- 25 23. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren,  
bei dem selektiv Bereiche der jeweiligen Polymerpulverschicht aufgeschmolzen werden,  
wobei die Selektivität durch Auftragung von Absorbern erfolgt, unter Verwendung von  
Pulver gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19.
- 30 24. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren,  
bei dem selektiv Bereiche der jeweiligen Polymerpulverschicht aufgeschmolzen werden,  
wobei die Selektivität durch Auftragung von Suszeptoren erfolgt, unter Verwendung von  
Pulver gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19.



25. Formkörper, hergestellt durch eines der Verfahren aus den Ansprüchen 20 bis 24  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er ein thermoplastisches statistisches Copolymeres mit einem MFR-Wert nach ISO  
1133 zwischen 12 und 1 g/10min als 12000 aufweist.

5

26. Formkörper nach Anspruch 25,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest einen Copolyester aufweist.

27. Formkörper nach Anspruch 25 oder 26,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest einen Copolyester, bestehend aus mindestens einem der  
Monomerbausteine aus der Gruppe Adipinsäure, Isophthalsäure, Dimethylphthalat, 1,4-  
Butandiol, 1,6-Hexandiol, Polyethylenglycol, aufweist.

15

28. Formkörper nach Anspruch 25,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest ein Copolyamid aufweist.

- 20 29. Formkörper nach einem der Ansprüche 25 oder 28,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest ein Copolyamid, bestehend aus mindestens einem der Bausteine aus der  
Gruppe der Lactame, der Diamin/Dicarbonsäure-Salze, und/oder der Aminocarbonsäuren,  
aufweist.

25

30. Formkörper nach einem der Ansprüche 25, 28 bis 29,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest ein Copolyamid, bestehend aus mindestens einem der Bausteine aus der  
Gruppe Laurinlactam, Caprolactam, Aminoundecansäure sowie annähernd äquimolaren  
30 Mengen der Dicarbonsäuren Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure,  
Dodecandisäure, Brassylsäure, Tetradecandisäure, Pentadecandisäure, Octadecandisäure,  
Terephthalsäure, Isophthalsäure, und der Diamine Hexamethyldiamin, 2-

Methylpentamethyldiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, Isophorondiamin, Piperazin, Bis-(4-Aminocyclohexyl)-methan bzw. der daraus gebildeten Nylonsalze aufweist.

- 5 31. Formkörper nach einem der Ansprüche 25, 28 bis 29,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest ein Copolyamid, bestehend aus Caprolactam, Laurinlactam, und AH-Salz, aufweist.
32. Formkörper nach einem der Ansprüche 25, 28 bis 30,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest ein Copolyamid, bestehend aus Caprolactam, Laurinlactam, und DH-Salz, aufweist.
- 15 33. Formkörper nach einem der Ansprüche 25, 28 bis 30,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest ein Copolyamid, bestehend aus Caprolactam und Laurinlactam, aufweist.
- 20 34. Formkörper nach zumindest einem der Ansprüche 25, 28 bis 33,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest ein Copolyamid aufweist, welches eine relative Lösungsviskosität in m-Kresol nach DIN 53727 zwischen 1,55 bis 1,9 aufweist.
- 25 35. Formkörper nach zumindest einem der Ansprüche 25, 28 bis 34,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er zumindest ein Copolyamid aufweist, welches eine relative Lösungsviskosität in m-Kresol nach DIN 53727 zwischen 1,6 bis 1,7 aufweist.
- 30 36. Formkörper nach zumindest einem der Ansprüche 25 bis 35,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er Hilfsstoffe und/oder Füllstoff und/oder Pigmente aufweist.

37. Formkörper nach Anspruch 36,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er als Hilfsstoff Rieselhilfsmittel aufweist.

5 38. Formkörper nach Anspruch 36,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er als Füllstoff Glaspartikel aufweist.

39. Formkörper nach Anspruch 36  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er als Hilfsstoff Metallseifen aufweist.

40. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 20 bis 24,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass das Polymerpulver bei einer Baukammertemperatur zwischen 80 und 160 °C  
verarbeitet wird.

41. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 20 bis 24,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass das Polymerpulver bei einer Baukammertemperatur zwischen 85 und 120 °C  
verarbeitet wird.

**Zusammenfassung:**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymerpulver, welches Copolymer aufweist, und die Verwendung dieses Pulvers für formgebende Verfahren sowie Formkörper, hergestellt aus  
5 diesem Polymerpulver.

Die formgebenden Verfahren sind schichtweise arbeitende Verfahren, die Pulver verwenden, wobei selektiv Bereiche der jeweiligen Schicht durch nicht fokussierte Einbringen elektromagnetischer Energie aufgeschmolzen werden. Die Selektivität kann – ohne die Erfindung darauf beschränken zu wollen - durch Masken, durch Auftragung von Inhibitoren, Absorbieren, Suszeptoren, werden. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Pulver in Verfahren verwendet, bei denen die Selektivität durch Auftragung von Inhibitoren oder Suszeptoren oder durch ein Maskenverfahren erreicht wird. Nach dem Abkühlen können die dann erstarrten Formkörper aus dem Pulverbett entnommen werden.

15

Die mit dem erfindungsgemäßen Pulver nach den erfindungsgemäßen Verfahren gebaute Formkörper lassen sich gegenüber Formkörpern aus herkömmlichen Pulvern bezüglich der Bauteileigenschaften, besonders die mechanischen und thermischen Bauteileigenschaften, in einem weiten Bereich variieren, je nach Zusammensetzung. Insbesondere bei amorphen  
20 Copolymeren kann durch geschickte Auswahl von Comonomeren das Fließverhalten für das formgebende Verfahren optimiert werden.

Ein weiterer Vorteil ist, dass auch die Verarbeitung durch geschickte Zusammensetzung des Copolymeren vereinfacht werden kann. Insbesondere ist eine Verarbeitung bei tieferen  
25 Temperaturen möglich, was die Temperaturführung vereinfacht und zur Beschleunigung der Verarbeitung führt. Die langsamere Kristallisation teilkristalliner Copolymere im Vergleich zu teilkristallinen Homopolymeren fördert das Zusammenfließen der aufgeschmolzenen Partikel und führt zu verbessertem Schwundverhalten der Formkörper.